



(400019)

特 許

願 (特許法第30条第1項の
規定による特許出願)
昭和50年11月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ジュウナンセイ ヌウ タコウセイ セイノウホウホウ
柔軟性を有する多孔性シートの製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3

3. 発明者

イヌミンミドリガオカ
住所 大阪府和泉市緑ヶ丘43番10
氏名 北 嶋 正 彦 (ほか3名)

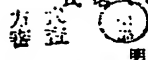
4. 特許出願人

ニッポン
住所 大阪市都島区友通町1丁目5番80号
名称 日本カイノール株式会社
代表者 鈴木 清 (ほか1名)

5. 代理人 50 137477

郵便番号 534

居所 大阪市都島区友通町1丁目3番80号
綿紡株式会社本社内
氏名 (6180) 弁護士 水口 孝 (ほか1名)



明 細 書

1. 発明の名称

柔軟性を有する多孔性シートの製造方法

2. 特許請求の範囲

第1項

繊維長30mm以下の原料繊維50～99.5重量%にシート形成用バインダーとして繊維長75mm以下の熱可塑性未硬化フェノール系繊維を0.5～5.0重量%混合した繊維料を0.01～2.0重量%水中に分散せしめたスラリーより抄造して得られたシートを熱処理することを特徴とする柔軟性を有する多孔性シートの製造方法。

第2項

繊維長30mm以下の原料繊維50～99.5重量%にシート形成用バインダーとして繊維長75mm以下の熱可塑性未硬化フェノール系繊維を0.5～5.0重量%混合した繊維料を0.01～2.0重量%水中に分散せしめたスラリーより抄造して得られたシートを加熱硬化せしめることを特徴とする柔軟性を有する多孔性シートの製造方法。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-63404

④3公開日 昭52.(1977) 5.25

②1特願昭 40-137477

②2出願日 昭50.(1975) 11.14

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

7107 47

7041 47

⑤2日本分類

JP B112
47 E21

⑤1 Int. Cl²

D21H 1/20
D04H 1/44

識別
記号

第3項

繊維長30mm以下の原料繊維50～99.5重量%にシート形成用バインダーとして繊維長75mm以下の熱可塑性未硬化フェノール系繊維を0.5～5.0重量%混合した繊維料を0.01～2.0重量%水中に分散せしめたスラリーより抄造して得られたシートを熱処理し、次いでアルデヒド類で硬化処理することを特徴とする柔軟性を有する多孔性シートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は柔軟性を有する多孔性シートの製造方法に関するものである。

従来、湿式法によるシート製造に於いて澱粉、植物性ガム質、ポリアクリルアミド樹脂、水溶性ポリビニルアルコール系樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、レゾール樹脂等の水溶性樹脂、又はポリアクリル酸エステル、ステレン-ブタジエンゴム等のラタックス樹脂、あるいはポリビニルアルコール系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等

の粉末又は繊維状のものがバインダーとして使用されている。

しかしながら水溶性樹脂、ラテックス樹脂、或いはその他の樹脂の粉末をバインダーとして使用した場合、バインダーをシート形成用原料繊維上に定着させるには硫酸バンドの加え定着剤の併用が必要であるばかりでなく、さらに抄造中に生じる泡立ちを消すため消泡剤の併用が必要であるなど作業性が低下する欠点がある。一方、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、エチレン-酢酸ビニル共重合体繊維、ポリ塩化ビニル系繊維等の熱可塑性繊維或いはポリビニルアルコール系繊維をバインダーとして使用する場合、前述の定着剤消泡剤の併用が不必要になり作業性の向上は認められるものの新様な繊維状バインダーを使用したシートは耐熱性、耐化学薬品性、防炎性等の特性面で満足すべきものが得られないと云う欠陥を有する。本発明者等は斯かる欠陥のないシートの製造に関し鋭意研究の結果本発明を完成した。

本発明の目的は耐熱性、耐化学薬品性、防炎性

- 3 -

繊維長75mm以下の熱可塑性未硬化フェノール系繊維を0.5~50重量%混合した繊維料を0.01~20重量%水中に分散せしめたスラリーより抄造して得られたシートを熱処理し、次いでアルデヒド類で硬化処理することを特徴とする方法をも包含するものである。

本発明に適用しうる原料繊維はガラス繊維、フスベスト繊維、セラミック繊維、マイカ、石英繊維、炭素繊維、金属繊維等の無機繊維、或いは不溶不融性硬化フェノール系繊維、ポリアミド系繊維、ポリイミド系繊維、ポリエステル系繊維、アクリル系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリ塩化ビニリゲン系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、セルロース系繊維、ポリウレタン系繊維、ポリ尿素系繊維、ポリオレフィン系繊維等の合成化学繊維、又はパルプ、麻等の天然繊維が挙げられる。これらの繊維は目的に応じ単独又は二種以上を混合して使用することができる。この原料繊維の繊維長は30mm以下で好ましくは5~10mmの範囲である。原料繊維の繊維長が30mmを超えると繊

- 5 -

に優れ且つ柔軟性を有する多孔性シートを提供するものである。他の目的は耐熱性、耐化学薬品性、防炎性に優れ且つ柔軟性を有する多孔性シートを工業的に容易且つ安価に製造する方法を提供することにある。

上記目的は繊維長30mm以下の原料繊維50~99.5重量%にシート形成用バインダーとして繊維長75mm以下の熱可塑性未硬化フェノール系繊維を0.5~50重量%混合した繊維料を0.01~20重量%水中に分散せしめたスラリーより抄造して得られたシートを熱処理することにより達成される。

又、本発明の目的は繊維長30mm以下の原料繊維50~99.5重量%にシート形成用バインダーとして繊維長75mm以下の熱可塑性未硬化フェノール系繊維を0.5~50重量%混合した繊維料を0.01~20重量%水中に分散せしめたスラリーより抄造して得られたシートを加熱硬化せしめることによっても達成される。

更に本発明は繊維長30mm以下の原料繊維50~99.5重量%にシート形成用バインダーとして

- 4 -

繊維同士が交絡し合い、水中での繊維分散が悪くなり厚み不均のあるシートとなり、均一なシートが得られない。特に優れた耐熱性、耐化学薬品性、防炎性を有するシートを目的とする場合、原料繊維としても耐熱性、耐化学薬品性、防炎性を有する素材が好ましく、例えば各種の無機繊維、不溶不融性硬化フェノール系繊維等が挙げられる。

本発明に適用する熱可塑性未硬化フェノール系繊維は一般にフェノール又はクレゾール、クロロフェノール等の変性フェノールの少なくとも一種とホルムアルデヒドを代表とするアルデヒド類とを重合して得られる所謂ノボラック樹脂またはレゾール樹脂或いはその混合樹脂を繊維化して得られるもので、シート抄造後熱処理により溶解し繊維表面に融接着を生じ、原料繊維及び/又は該未硬化フェノール系繊維相互を接着するバインダーの役目を果たすものである。

ノボラック樹脂は通常フェノールとアルデヒド類とをフェノール/アルデヒド類=1/1以下モルの比率で混合し、塩酸、硫酸等の無機酸又は苛

- 6 -

酸等の有機酸などの酸性触媒存在下で加熱して得られる熱可塑性樹脂である。

一方レゾール樹脂は通常フェノールとアルデヒド類とをフェノール／アルデヒド類＝1／1～3モルの比率で混合し、苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、アンモニア、ヘキサメチレンテトラミン等の塩基性触媒の存在下で加熱して得られる熱硬化性樹脂である。

本発明に適用される熱可塑性未硬化フェノール系繊維はこれらの樹脂を適宜な方法例えば溶融紡糸により繊維化されたものであり、該繊維は軟化温度70℃以上のものが好ましい。又熱可塑性フェノール樹脂に他の熱可塑性樹脂を1～30重量%混合し溶融紡糸して得られた変性未硬化フェノール系繊維も使用可能である。前記熱可塑性樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、或はテレフタル酸、インフタル酸、メタキシリゲンジアミン、パラキシリゲンジアミンの如き芳香族または他の脂環族を有するカルボン酸、またはジアミン

- 7 -

熱可塑性未硬化フェノール系繊維の繊維長は75mm以下で原料繊維に較べて長い。該未硬化フェノール系繊維は比較的にもろい繊維であり、叩解により切断されて原料繊維と同等或いはそれ以下となるため、原料繊維より長くても差支えない。

繊維料は繊維長30mm以下の原料繊維50～95重量%と繊維長75mm以下の熱可塑性未硬化フェノール系繊維0.5～50重量%より構成される。未硬化フェノール系繊維が50重量%を超えると叩解で生じた短繊維が多くなり、抄造して得られたシートはシート強力が弱くしかも柔軟性、多孔性に欠けたものになる。一方未硬化フェノール系繊維が0.5重量%未満の場合にはシートを形成するに充分な強力が得られない。シート強力がありしかも柔軟性、多孔性に富んだシートを作成するには未硬化フェノール系繊維5～30重量%の範囲が好しい。

前記繊維料を0.01～2.0重量%、好ましくは0.05～0.5重量%を水中に分散し叩解することにより得られたスラリーは通常の方法により、例

えを一成分として使用するポリアミド或いはそれらの共重合体、又はポリエチレンテレフタレートで代表されるポリエステル類、ポリウレタン類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン等が挙げられる。

前記変性未硬化フェノール系繊維は無添加の繊維に比して一般にしなやかであり且つまた糸質特性が優れており、シート用バインダーとして好適である。

熱可塑性未硬化フェノール系繊維の好ましい繊維形態としては、ノボラック樹脂またはレゾール樹脂或いはその混合樹脂を溶融紡糸するに当たり細孔（口金）から押出した直後に空気流を作用せしめて吹きちぎった繊維0.1デニール以下である極めて細い繊維（通称ブロンファイバー）である。なぜならば、後述する抄造工程で細い繊維をシート形成用バインダーに使用して得られたシートは通常の紡糸方法で得られた繊維をシート形成用バインダーに使用して得られたシートより多孔性に優れているからである。

- 8 -

例えば40～150メッシュの金網を用いて湿紙匹を抄造する。繊維料が2.0重量%を超えた場合には水中への分散性が悪く抄造して得られたシートは厚み斑を有するものとなり、一方0.01重量%未満では工業的シート抄造方法としてはシートを形成するに充分な強力が得られないため避けなければならない。

湿紙匹は風乾又は乾燥により水分を除去した後好ましくは70～200℃、特に90～170℃の範囲で0.2～10分間熱処理することにより熱可塑性未硬化フェノール系繊維を軟化乃至熔融することにより原料繊維及び／又は熱可塑性未硬化フェノール系繊維を熱接着するものである。前記熱処理は該熱接着が効果的に実施し得る温度時間であれば特に限定されない。

例えば、上記抄造により得られたシートは、熱風乾燥機、ドラム乾燥機、熱圧ロール等で熱処理を加することにより、防曇性に優れた柔軟性を有する多孔性シートを作成し得る。

熱可塑性未硬化フェノール系繊維がノボラック樹

脂より得られた場合、前記熱処理によって得られたシートも従来のシートに比較して優れた防炎性を示すが更にアルデヒド類を用いて硬化処理を行なうと耐熱性、耐化学薬品性、防炎性に特に優れた柔軟性を有する多孔性シートを得ることができる。

前記硬化は特公昭48-11284号公報など公知のノブラック樹脂繊維の硬化方法に準じて行なえばよい。

例えば、上記抄造により得られたシートに含まれる熱可塑性未硬化フェノール系繊維は、塩酸、硫酸等の酸0.1~2.5重量%とホルムアルデヒドで代表されるアルデヒド類0.5~3.5重量%との混合液に室温下で浸漬し、室温→50~105℃までの昇温を0.5~1時間行ない、さらに50~105℃にて0~10時間加熱することによりシート状で硬化される。

またさらに苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア、アミン類等の塩基性触媒下で硬化を進めることも可能である。

- 1 1 -

ホルムアルデヒド、およびメタノール、若干の水を除去させ、粗砕、乾燥して精製した。

次に、上記ノブラック樹脂(A)100部、ホルマリリン(37%水溶液)50部、アンモニア(28%水溶液)3部、メタノール40部を室温でよく攪拌混合し、この混合液を加熱攪拌しながら70℃に昇温させ、70℃で1時間反応させた後、冷水で50℃以下に冷却し反応を停止させ、軟化温度が98℃である熱可塑性レゾール樹脂(B)を得た。

熱可塑性レゾール樹脂(B)は、上記ノブラック樹脂の場合と同様にして精製した。かくして得られた熱可塑性ノブラック樹脂(A)は、孔径36、孔径0.5mmの紡糸口金を、窒素ガス雰囲気下に150℃の溶解温度で溶解紡糸を行い500m/分の撹取速度で熱可塑性未硬化フェノール系繊維(N-1)をポビン上に撹取った。

さらに得られた熱可塑性レゾール樹脂(B)は、溶解温度が70%になるようにアセトンに溶解せしめ、孔径5、孔径0.10mmの口金を用いて、20重量%の塩酸水溶液からなる凝固浴(30℃)の

- 1 3 -

熱可塑性未硬化フェノール系繊維がレゾール樹脂より得られた場合、前記熱処理によっても優れた防炎性を有するシートが得られるが更に0.15~2時間加熱することによりレゾール樹脂を熱硬化することにより、耐熱性、耐化学薬品性、防炎性に特に優れた柔軟性を有する多孔性シートを得ることができる。レゾール樹脂の場合でもアルデヒド類を用い硬化することもできる。

以下本発明を実施例により説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例中「部」とあるのは「重量部」を意味する。

実施例 1

フェノール100部、ホルマリリン(37%水溶液)78部、塩酸0.5部を室温でよく攪拌混合し、この混合液を加熱攪拌しながら、1時間で100℃まで昇温させ、100℃で2時間反応させた後多量の冷水を加え反応を停止させ、軟化温度が95℃である熱可塑性ノブラック樹脂(A)を得た。

得られた熱可塑性ノブラック樹脂(A)はメタノールに溶解せしめ、減圧により未反応のフェノール

- 1 2 -

中に抽出し、2m/分の撹取速度で熱可塑性未硬化フェノール系繊維(R-1)をポビン上に撹取った。

かくして得られた熱可塑性未硬化フェノール系繊維(N-1)100部は、ホルムアルデヒド1.8重量%、塩酸1.8重量%の混合水溶液、1500部中に20℃下で浸漬し、3時間で95℃まで昇温させ、95℃で10時間硬化処理を行い、不溶不融性硬化フェノール系繊維(XN-1)を得た

実施例 1 で得られた不溶不融性硬化フェノール系繊維(XN-1)を第1表で示されるような繊維長になるようにカットしたもの70重量%と、レゾール樹脂からなる熱可塑性未硬化フェノール系繊維(R-1)を第1表で示されるような繊維長になるようにカットしたもの30重量%とから

以下全頁
昭和52年6月24日

- 24 -

- 1 4 -

なる繊維料を0.1重量%の繊維濃度になるように水中へ分散させ、ナイヤガラビーターで

第 1 表

繊維長 (mm)		シートの厚み	繊維長 (mm)		シートの厚み
EN-1	R-1		EN-1	R-1	
40	10	×	5	20	○
5	80	×	5	10	○
30	10	△	5	10	○
5	75	△	5	3	○
5	55	△	2	10	△
10	10	○	5	2	△

シートの厚み評価：シクネスゲージ (PBACOCK)

で測定し、平均値の差より求めた。

○ 偏差 50 ~ 0.02%

△ " 0.02 ~ 0.04%

× " 0.04%以上

30分間叩解して得られた繊維スラリーを円網式抄造機にて抄造し、ヤンキー式乾燥機にて105℃

- 15 -

評価： シート強力 透気度 柔軟性
○ 2.5kg以上 3.5秒以下 50°以上
△ 2.0~2.5kg 3.5~4.0秒 40~50°
× 2.0kg未満 4.0秒以上 40°未満

なおシート強力はJIS-P-8113、透気度はJIS-P-8117に準じて測定した。柔軟性は試料(2×15cm)の長さ方向5cmを固定し、10cmをフリーにし、このフリー部分の巻れ角度を測定した。

実施例 4

実施例1で得られた硬化フェノール系繊維(EN-1)を繊維長5mmにカットしたもの80重量%と、未硬化フェノール系繊維(R-1)を繊維長10mmにカットしたもの20重量%とからなる繊維料を第3表で示されるような繊維濃度になるように水に分散させ、繊維スラリーを作成し、実施例2の抄造方法に準じて抄造し、100℃で50秒で乾燥後、150℃で6分間熱処理させ、多孔性シートを得た。その結果を第3表にまとめた。

- 17 -

で2分間乾燥、熱処理させ多孔性シートを得た。その結果を第1表にまとめた。

実施例 5

実施例1で得られた硬化フェノール系繊維(EN-1)を繊維長5mmにカットしたもの40~92.7重量%と、未硬化フェノール系繊維(R-1)を繊維長10mmにカットしたもの0.3~60重量%とからなる繊維料を、繊維濃度0.1重量%になるように分散させ、繊維スラリーを作成し、実施例2の抄造方法に準じて抄造し、110℃で1分間乾燥、熱処理させ、多孔性シートを得た。その結果を第2表にまとめた。

第 2 表

繊維料 (%)		シート強力	透気度	柔軟性
R-1	EN-1			
0.3	92.7	×	○	○
0.5	92.5	△	○	○
5	95	○	○	○
20	80	○	○	○
30	70	○	○	○
50	50	○	○	△
60	40	△	×	×

- 16 -

第 3 表

繊維濃度 (%)	シート厚み	シート強力	繊維濃度 (%)	シート厚み	シート強力
0.005	△	×	0.1	○	○
0.01	△	△	0.5	○	○
0.02	△	○	2.0	△	○
0.05	○	○	2.5	×	○

実施例 5

実施例1で得られた硬化フェノール系繊維(EN-1)を繊維長6mmにカットしたもの90重量%と、未硬化フェノール系繊維(R-1)を繊維長6mmにカットしたもの10重量%とからなる繊維料を繊維濃度0.2重量%になるように水に分散させ、繊維スラリーを作成し、実施例2の抄造方法に準じて抄造し、95℃で1分間乾燥させ、多孔性シート(8EN-1)を得た。

かくして得られた多孔性シート(8EN-1)は、ホルムアルデヒド18重量%、塩酸18重量%の混合水溶液に室温で浸漬させ、該シートを95℃

- 18 -

まで1時間で昇温させ、95℃で30分間反応することにより、未硬化フェノール系繊維(N-1)が硬化され、多孔性シート(BN-2)に改質された。

また、さらにかくして得られた多孔性シート(BN-1)は、135℃で30分間加熱硬化処理を行い、多孔性シート(BN-3)を得た。その結果を第4表にまとめた。耐熱性は試料を155℃に調整された熱風循環式乾燥器の中に10日間放置した後、JIS B-8117に準じ引張強さを測定し、強力保持率で示した。防炎性は試料(15mm×250mm)を吊り下げ試料の下端をアルコールランプで20秒間接炎し、自消性、炭化収縮性、発煙性から判定した。

第4表

多孔性シート		BN-1	BN-2	BN-3
処 理 条 件		熱 処 理	ホルムアルデヒド硬化	加熱硬化
シート特性	防炎性	○	◎	○
	耐熱性	△	○	△

- 19 -

かくして得られた多孔性シート(BR-1)は、実施例5のホルムアルデヒド硬化および熱硬化法に準じて処理し、それぞれの多孔性シート(BR-2)と(BR-3)とを得た。その結果を第5表にまとめた。

第5表

多孔性シート		BR-1	BR-2	BR-3
処 理 条 件		熱 処 理	ホルムアルデヒド硬化	加熱硬化
シート特性	防炎性	○	◎	◎
	耐熱性	△	○	○

実施例7

種々の原料繊維を繊維長6mmにカットしたものの80重量%と、種々の繊維バインダーを繊維長6mmにカットしたもの20重量%とからなる繊維料を、繊維濃度が0.1重量%になるように水に分散させ、繊維スラリーを作成し、実施例2の抄造方法に準じ抄造し95℃で1分間乾燥後、多孔性シートが得られた。本発明の未硬化フェノール系

評価：	防炎性	耐熱性
◎	3	—
○	2	90%以上
△	0~1	80~90%
×	-1以下	80%未満

防炎性の点数	自 消 性	有1点、無-1点
	炭化収縮性	炭火のみ1点、
		カーン 0点
	収縮	-1点
	発 煙 性	微量1点、多量-1点

実施例6

実施例1で得られた硬化フェノール系繊維(R-1)を繊維長8mmにカットしたもの80重量%と、未硬化フェノール系繊維(R-1)を繊維長15mmにカットしたもの20重量%とからなる繊維料を繊維濃度0.5重量%になるように水に分散させ、繊維スラリーを作成し、実施例2の抄造方法に準じ抄造し、95℃で1分間乾燥させ、多孔性シート(SR-1)を得た。

- 20 -

繊維(実施例1で得られたR-1)を繊維バインダーに使用した場合には、乾燥後、155℃で30分間熱硬化させた。その結果を第6表にまとめた。耐熱性は室温で30%湿度中に10日間試料を浸漬し、形状変化を見た。

第6表

原 料 繊 維		アスベスト	ガラス繊維	耐熱ナイロン繊維	耐熱水性ポリビニルアルコール系繊維	フェノール系繊維(R-1)
本発明バインダー	シート特性 防炎性	◎	◎	○	×	◎
(未硬化フェノール系繊維 R-1)	耐熱性	○	○	○	○	○
	耐酸性	○	○	○	○	○
従来バインダー	シート特性 防炎性	△	△	△	×	△
(塩化ビニル系繊維)	耐熱性	×	×	×	×	×
	耐酸性	○	○	○	○	○
従来バインダー	シート特性 防炎性	△	△	△	×	△
(熱水可溶性ポリビニルアルコール系繊維)	耐熱性	○	○	○	○	○
	耐酸性	×	×	×	×	×

耐熱性の評価： ○ 変化なし
△ やや崩壊
× 崩壊

- 21 -

- 26 -

- 22 -

6. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

7. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人

(1) 発 明 者

イ・ラ・ギン・シ・ン・ヂュウ・ジヨウ・チヨウ
住 所 大阪府茨木市新中條町8番19-606号
氏 名 ヤ シ リウ ジ
矢 島 亮 治
ナカマチ
住 所 奈良市中町82の159番地
氏 名 シノ テ アツ ノブ
磯 手 敦 信
オカ
住 所 大阪府寝屋川市三井ヶ丘1丁目18-110号
氏 名 ハヤシ ヨシ ノブ
林 良 純

(2) 特 許 出 願 人

ヒガシノキヨウケン
住 所 大阪市東区京橋3丁目68番地
北沢ビル2号館
名称 サンショウ
三 晶 株 式 会 社
代表者 ヤマ モト カズ ヤ
山 本 和 弥

(3) 代 理 人

住 所 大阪市都島区友通町1丁目3番80号
建 紡 株 式 会 社 本 部 内
氏 名 (6721) 弁 理 士 足 立 英

